

⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 18 854 A 1**

⑤ Int. Cl.⁸:
C 25 B 3/10
C 25 B 3/04
C 07 C 69/82
C 07 C 63/16
C 07 C 233/18
C 07 C 69/06
C 07 C 69/67
C 07 C 47/228
C 07 D 307/36
C 07 D 307/60
C 07 D 307/88

②① Aktenzeichen: 196 18 854.7
②② Anmeld tag: 10. 5. 96
②③ Offenlegungstag: 13. 11. 97

≡ USP 6,063,256

DE 196 18 854 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Pütter, Hermann, Dr., 67433 Neustadt, DE;
Hannebaum, Heinz, 67069 Ludwigshafen, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Phthaliden

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Phthaliden durch kathodi-
sche Reduktion von Phthalsäure oder Phthalsäurederivaten,
bei denen die Carbonsäureeinheiten durch Einheiten ersetzt
sein können, die von Carbonsäureeinheiten in einer Konden-
sationsreaktion ableitbar sind und eines oder mehrere der
Wasserstoffatome der o-Phenylen-Einheit der Phthalsäure
durch inerte Reste substituiert sein können, dadurch ge-
kennzeichnet, daß man die Reduktion in einem organischen
Lösungsmittel, das weniger als 50 Gew.-% Wasser enthält
und einer ungeteilten Elektrolysezelle vornimmt.

DE 196 18 854 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Phthaliden durch kathodische Reduktion von Phthalsäurederivaten.

Phthalide werden insbesondere als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln benötigt.

Ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung der Phthalide ist aus der DE-A-21 44 419 bekannt. Hierbei wird Ammoniumphthalamat in wässriger Lösung mit einem Anteil organischer Lösungsmittel bis 50% bei Temperaturen bis 65°C an Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung größer als Cu, z. B. Blei, kathodisch reduziert. Unter diesen Bedingungen gelingt die Herstellung von Phthaliden in befriedigenden Ausbeuten, wenn man die Reduktion in geteilten Elektrolysezellen vornimmt.

Die Herstellung von besonders reinen Phthaliden ist in der DE-A-25 10 920 beschrieben. Nach dieser Lehre reduziert man ammoniakalische wässrige Lösungen von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid kathodisch bei Temperaturen von bis zu 100°C an Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung größer als Cu. Das Verfahren erfordert ebenfalls die Anwendung geteilter Elektrolysezellen. Zur Abtrennung des Phthalids aus dem Elektrolysegemisch wird es gegebenenfalls nach Abtrennung von überschüssigem Ammoniak bei einer Temperatur von 35 bis 100°C angesäuert und das ausgefallene Phthalid abgetrennt.

Nachteilig an den beschriebenen Verfahren ist jedoch der mit der Verwendung von geteilten Elektrolysezellen verbundene apparative Aufwand, da in diesem Fall 2 Zellkreise erforderlich sind. Zudem ist das Arbeiten mit 2 Zellkreisen mit folgenden weiteren Nachteilen verbunden:

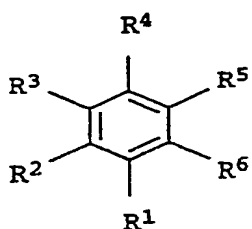
Die Zellkreise müssen durch eine Membran oder ein Diaphragma getrennt werden; dies bedeutet einen Verlust an Energie durch ohmsche Wärme. Um diesen Verlust zu minimieren, wird meist wenigstens eine Kammer mit einer wässrigen (> 80% H₂O) Leitsalzlösung beschickt. Bei kathodischen Reduktionen ist dies der Anolyt. Der Zwang zu diesem Vorgehen engt die Freiräume zur Nutzung der Anodenreaktion stark ein. Normalerweise wird als Anodenprodukt lediglich Wasserstoff erzeugt.

Weiterhin besteht bei den vorbekannten Verfahren die Gefahr, daß eine Anodenkorrosion sowie eine Vergiftung der Kathoden auftritt.

Die der Erfindung zugrunde liegende technische Aufgabe bestand deshalb darin, ein technisch einfacheres Verfahren zur Herstellung von Phthaliden in hoher Reinheit und guten Ausbeuten zur Verfügung zu stellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und insbesondere die Möglichkeit der Nutzung der Anodenreaktion zur Herstellung von anderen Produkten als Wasserstoff eröffnet.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Phthaliden durch kathodische Reduktion von Phthalsäure oder Phthalsäurederivaten, bei denen die Carboxygruppen durch Einheiten ersetzt sein können, die von Carboxygruppen in einer Kondensationsreaktion ableitbar sind und eines oder mehrere der Wasserstoffatome der o-Phenylen-Einheit der Phthalsäure durch inerte Reste substituiert sein können, gefunden, wobei man die Reduktion in einem organischen Lösungsmittel, das weniger als 50 Gew.-% Wasser enthält und einer ungeteilten Elektrolysezelle vornimmt.

Als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Phthalide sind insbesondere solche der allgemeinen Formel I



I

eingesetzt, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹, R², R³ und R⁴: unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Halogen
R⁵ und R⁶:

a) unabhängig voneinander —COOH oder COOX,

wobei X für C₁- bis C₄-Alkyl steht,

b) einer der Substituenten R⁵ oder R⁶ —COONY₄ und der andere Substituent CONH₂, wobei Y für C₁- bis C₄-Alkyl oder Wasserstoff steht,

c) R⁵ und R⁶ zusammen —CO—O—CO—.

Besonders bevorzugt sind die Derivate der Phthalsäure, bei denen R₁, R₂, R₃ und R₄ Wasserstoff bedeutet und darunter insbesondere die Phthalsäuredi(C₁- bis C₃-alkyl)-ester, vor allem der Phthalsäuredimethylester.

Als Elektrodenmaterialien (sowohl Kathode als auch Anode) eignen sich vor allem handelsübliche Elektroden aus Graphit oder Kohle.

Bei dem Elektrolyten handelt es sich üblicherweise um eine 2 bis 40 gew.-%ige Lösung der Phthalsäure oder eines Phthalsäurederivates in einem organischen Lösungsmittel, das b) vorzugsweise weniger als 25, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-% Wasser enthält.

Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische C₁- bis C₄-Alkohole, insbesondere Metha-

nol oder Ethanol oder eine Mischungen derartiger Alkohole mit einem Carbonsäureamid wie Dimethylformamid oder t-Butylformamid.

Als Leitsalze enthalten die Elektrolyte im allgemeinen Alkylsulfate, z. B. Methylsulfat, oder quaternäre Ammoniumsalze, insbesondere Tetra(C₁- bis C₄-alkyl)ammoniumhalogene- oder tetrafluoroborate, üblicherweise in Mengen von 0,4 bis 10 Gew.-% bezogen auf den Elektrolyt.

Für den anodischen Koppelprozeß empfiehlt es sich, als anodischen Depolarisator übliche organische Verbindung einzusetzen, deren Eignung für die elektrochemische Oxidation dem Fachmann allgemein bekannt ist. Einige der anodischen Koppelprozessen werden bevorzugt in Anwesenheit eines Mediators durchgeführt. Mögliche anodische Koppelprozesse und deren Mediatrisierung werden beispielsweise in D. Kyriakou, Modern Electroorganic Chemistry, Springer, Berlin 1994, in Kapitel 4.2 beschrieben.

Als anodische Koppelprozesse eignen sich insbesondere die Oxidationen von C—O- oder C—N-Einfach- oder Doppelbindungen, z. B. die Oxidation von Carbonsäuren, Arylmethanen, Aldehyden, Carbonsäureamiden, Alkoholen sowie Heterocyclen, oder die oxidative C—C-Verknüpfung insbesondere von Naphthalinen oder aktivierten CH-Gruppen.

Als Mediatoren eignen sich insbesondere Halogenverbindungen, vor allem Bromide oder Iodide.

Was die sonstigen Verfahrensparameter wie Temperatur und Stromdichte betrifft, so sind diese unkritisch, solange sie sich im für elektrochemische Umsetzung organischer Verbindungen üblichen Rahmen bewegen. Sie sind beispielsweise in der DE-A-25 10 920 näher spezifiziert.

Die Art Aufarbeitung des Elektrolytgemisches richtet sich insbesondere nach der Art des anodischen Koppelproduktes und kann nach allgemein bekannten Trennmethode wie Destillation, Fällung oder Umkristallisation erfolgen. Besonders einfach lassen sich die meisten Phthalide von vielen in basisch-wässrigem Milieu unlöslichen organischen Nebenprodukten abtrennen, indem man die Phthalide in ammoniakalischen wässrigen Lösungen löst, die wässrige Phase abtrennt und das Phthalid durch Ansäuern aus der wässrigen Phase wieder ausfällt (s. hierzu ebenfalls DE-A-25 10 920).

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Phthalide auf technisch einfache Weise in hoher Ausbeute und Reinheit. Gleichzeitig ist es möglich, durch Kopplung mit anodischen Oxidationsreaktionen verschiedenartige Wertprodukte herzustellen, ohne daß die Strom- und Materialausbeute an der Kathode sinken würde.

Beispiel 1

Ausschließliche Produktion von Phthalid als Wertprodukt

In einer Elektrolysezelle, bestehend aus zehn bipolar geschalteten Ringscheiben aus Graphit, Fläche pro Seite: 147 dm², mit einem Elektrodenabstand von 0,7 mm, wird eine Lösung aus 500 g Phthalsäuredimethylester (2,56 Mol), 1600 g t-Butylformamid und 375 g Methanol mit 25 g Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat bei einer Stromstärke von 2,5 A 11,5 h lang bei 60°C elektrolysiert.

Nach Abdestillation des Lösemittelgemisches konnten in einer Vakuumdestillation bei 10 mbar 2,18 Mol Phthalid entsprechend 85% gewonnen werden.

Das Lösemittel t-Butylformamid wird unzersetzt zurückgewonnen, der Anodenprozeß ist die Methanoloxidation mit dem Hauptprodukt Methylformiat.

Beispiel 2

Koppelproduktion von Phthalid und N-Methoxymethyl-N-Methylformamid

In einer Elektrolysezelle gemäß Beispiel 1 wurden 2,56 Mol Phthalid, 750 g Methanol, 1225 g Dimethylformamid (DMF) und 25 g Methyltriethylammoniummethosulfat bei 5 A für 6,9 h bei 50°C elektrolysiert. Es entstanden 4,1 Mol (Stromausbeute: 64%) N-Methoxymethyl-N-Methylformamid neben 2,1 Mol Phthalid (Materialausbeute: 82%).

Beispiele 3 bis 9

Analog zu Beispiel 2 wurde mit den jeweils in Tabelle 1 angegebenen Ausgangsstoffen Phthalid und unterschiedliche anodische Koppelprodukte hergestellt.

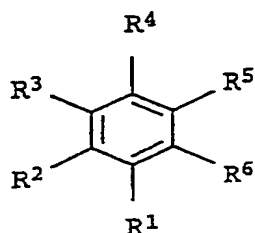
Tabell 1

Bsp.	Kosolvens ¹⁾	Leitsalz	anod. Depolarisator	Ausbeute Phthalid	Anodenprodukt
3	H ₂ O (3 %)	Tetrabutylammoniumiodid	Cyclohexanon	80 %	2,2'-Dimethoxycyclohexanol
4		Tetraethylammoniumbromid	Furan	92 %	2,5-Dimethoxydihydrofuran
5	DMF (2 %)	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat	p-Xylol	85 %	Tolylaldehyddimethylacetal
6	DMF (20 %)	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat	t-Butyltoluol	90 %	T-Butylbenzaldehyddimethylacetal
7	Dimethoxy-methan	Tetraethylammoniumbromid	Methanol	89 %	vorw. Methylformiat
8	DMF (1 %)	Tetraethylammoniumbromid	Methanol	85 %	vorw. Methylformiat
9	Wasser (10 %)	Tetraethylammoniumbromid	Hydroxypivalaldehyd	84 %	Hydroxypivalinsäuremethyl-ester

¹⁾ Gew.-%, bezogen auf das Methanol

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthaliden durch kathodische Reduktion von Phthalsäure oder Phthalsäurederivaten, bei denen die Carboxygruppen durch Einheiten ersetzt sein können, die von Carboxygruppen in einer Kondensationsreaktion ableitbar sind und eines oder mehrere der Wasserstoffatome der o-Phenylen-Einheit der Phthalsäure durch inerte Reste substituiert sein können, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Reduktion in einem organischen Lösungsmittel, das weniger als 50 Gew.-% Wasser enthält und einer ungeteilten Elektrolysezelle vornimmt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Phthalsäure oder Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel I



I

einsetzt, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R^1, R^2, R^3 und R^4 : unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Halogen

R^5, R^6 :

a) unabhängig voneinander $-COOH$ oder $COOX$, wobei X für C_1 - bis C_4 -Alkyl steht,

b) einer der Substituenten R^5 oder R^6 $-COONY$, und der andere Substituent $CONH_2$, wobei Y für C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Wasserstoff steht,

c) R^5 und R^6 zusammen $-CO-O-CO-$.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Phthalsäurederivate Phthalsäuredi(C_1 - bis C_3 -alkyl)-ester einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man Graphit- oder Kohleelektroden einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei man als organisches Lösungsmittel einen aliphatischen C_1 - bis C_4 -Alkohol oder eine Mischung eines derartigen Alkohols mit einem Carbonsäureamid einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man als Leitsalz ein quarternäres Ammoniumsalz einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man für den anodischen Koppelprozeß als anodischen Depolarisator eine übliche organische Verbindung einsetzt, die sich für die elektrochemische Oxidation eignet.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man als Mediator für den anodischen Koppelprozeß eine Halogenverbindung einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man als Mediator Bromid oder Iodid einsetzt.

- Leerseite -